

PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A PARTIR DE QUITOSANA: PRINCIPAIS VIAS DE SÍNTESE E APLICAÇÕES¹*QUANTUM CARBON POINTS FROM CHITOSAN: MAIN SYNTHESIS WAYS AND APPLICATIONS***Bruno Peixoto de Oliveira**Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-1633-581X>Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8769833166818743>

Universidade Federal do Cariri, UFCA, Brasil

E-mail: bruno.peixoto@aluno.uece.br**Nathália Uchôa de Castro Bessa**Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-8640-7079>Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1683438407515300>

Universidade Estadual do Ceará, UECE, Brasil

E-mail: nathalia.castro@aluno.uece.br**Joice Farias do Nascimento**Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7662-1653>Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7010922442055270>

Universidade Estadual do Ceará, UECE, Brasil

E-mail: joyce.nascimento@aluno.uece.br**Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu**ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4759-2739>Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7921122115673207>

Universidade Estadual do Ceará, UECE, Brasil

E-mail: flavia.monteiro@uece.br**RESUMO**

Pontos quânticos de carbono são uma nova classe de nanomateriais fluorescentes, com propriedades como fotoluminescência, alta solubilidade, baixa toxicidade e biocompatibilidade favorável. Eles são úteis para aplicações em biomedicina, sensores, células solares e fotocatalise, entre outros. A síntese de pontos quânticos usando a quitosana como fonte de partida passa a ser foco de interesse dos pesquisadores devido ao baixo custo e disponibilidade em grande escala deste material. Outro ponto positivo da utilização da quitosana é a possibilidade da reutilização de recursos naturais com o potencial de redução de poluentes e dos seus impactos ambientais. Do ponto de vista dos métodos de síntese, destaca-se o método hidrotérmico, por ser uma metodologia simples e de baixo custo, que emprega condições moderadas de temperatura e tempo de síntese relativamente baixo. Entre as principais aplicações dos pontos quânticos a base de quitosana, as aplicações de bioimagem e biosensores são as mais relatadas na literatura.

¹ Artigo advindo dos Anais do I Simpósio de Meio Ambiente e Energia (I SiMAE) – Fortaleza, CE

PALAVRAS-CHAVE: Pontos quânticos de carbono. Quitosana. Nanomateriais

ABSTRACT

Carbon dots are a new class of fluorescent nanomaterials, with properties such as photoluminescence, high solubility, low toxicity, and favorable biocompatibility. They are useful for applications in biomedicine, sensors, solar cells, and photocatalysis, among others. The synthesis of quantum dots using chitosan as a starting source becomes the focus of interest for researchers due to the low cost and large-scale availability of this material. Another positive aspect of using chitosan is the possibility of reusing natural resources with the potential to reduce pollutants and their environmental impacts. As regards the synthesis methods, the hydrothermal method stands out, as it is a simple and low-cost methodology, which uses moderate temperature conditions and relatively low synthesis time. Among the main applications of chitosan-based quantum dots, applications of bioimaging and biosensors are the most reported in the literature.

KEYWORDS: Carbon Quantum Dots. Chitosan. Nanomaterials.

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um biopolímero de origem animal de baixo custo, renovável e biodegradável de grande importância econômica e ambiental. Possui estrutura química similar a fibra vegetal celulose e do biopolímero quitina, diferindo destes pelos seus grupos funcionais. Os grupos hidroxila (OH) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino (NH_2) para a quitosana (Fig. 1). É solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação do grupo amino (NH_3^+), que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais (DUTTA; DUTA; TRIPATHI, 2004).

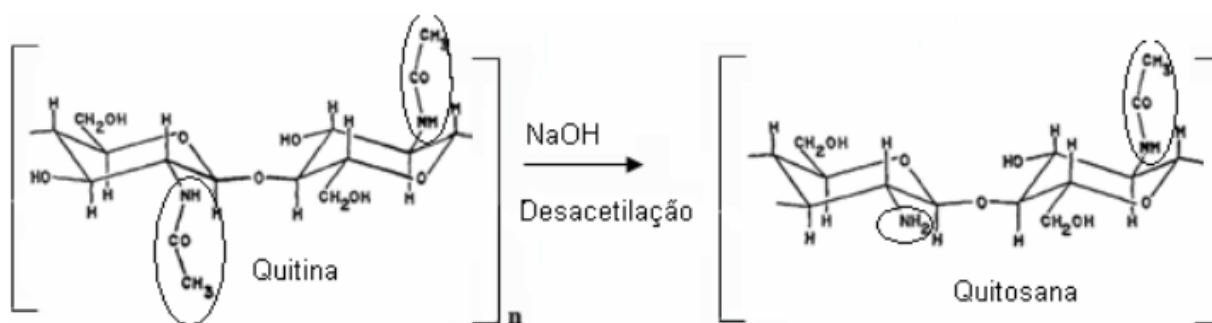


Figura 1 – Processo de desacetilação da quitina e obtenção da quitosana.
Fonte:(ABREU, 2008).

A principal fonte de ocorrência da quitosana é a carapaça de crustáceos que normalmente é descartada pela indústria se tornando um resíduo potencialmente poluente, portanto, a utilização da quitosana reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo e estocagem nos locais onde ela é produzida (AZEVEDO et al., 2007)

Devido a sua constituição contendo uma elevada quantidade de grupos funcionais amino ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$), uma nova possibilidade de aplicação da quitosana é como material de partida na síntese de pontos quânticos de carbono (JANUS et al., 2019; KANDRA; BAJPAI, 2020). Os materiais sintetizados a partir da quitosana apresentam propriedades de biocompatibilidade e não toxicidade (N.V; KUMAR, 2000; RINAUDO, 2006).

Os pontos quânticos de carbono (PQCs) são nanopartículas, com tamanhos que chegam até 10 nanômetros, que consistem basicamente de núcleos de carbono sp^2/sp^3 e grupos contendo oxigênio e nitrogênio ou agregações poliméricas em sua estrutura (LIU; YE; MAO, 2007). A composição química dos PQCs depende do precursor de carbono utilizado, bem como das condições de preparação (KWON; DO; RHEE, 2012).

Os pontos quânticos de carbono (PQCs) ou carbon quantum dots (C-dots) foram descobertos acidentalmente em 2004, no processo de eletroforese de nanotubos de carbono de parede simples (XU et al., 2004). Os PQCs têm chamado bastante à atenção devido a fácil obtenção e propriedades fascinantes (PETER MIRTCEV, ERIC J. HENDERSON, NAVID SOHEILNIA; GEOFFREY A. OZIN, 2012).

Esta nova classe de materiais de carbono vem ganhando atenção dos pesquisadores pela extensão das aplicações tecnológicas a partir desse material, por exemplo: sensores, fotocatalise, bioimagem, sistemas de liberação controlada de fármacos, células solares, e diodos emissores de luz (LEDs) (GONG et al., 2019; LI et al., 2018).

2. PONTOS QUÂNTICOS A BASE DE QUITOSANA: ESTADO DA ARTE

A quitosana se apresenta como uma importante fonte precursora na síntese de pontos quânticos de carbono. Este nanomaterial pode ser obtido por diversas rotas sintéticas e sua gama de aplicações tornam esta classe de materiais fluorescentes de carbono cada vez mais importante (Fig. 2).

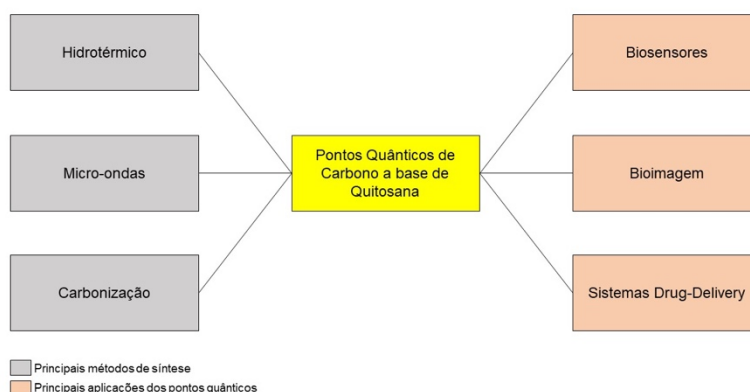


Figura 2 – Principais vias de sínteses e aplicações dos pontos quânticos de carbono a base de quitosana.

Entre as vantagens da utilização deste tipo de nanomaterial apresentam-se a fotoestabilidade, biocompatibilidade favorável, baixa toxicidade, solubilidade, alta sensibilidade e excelente seletividade para direcionar analitos. Para além das vantagens acima mencionadas, a utilização de fontes naturais como matéria prima permite condições de síntese mais brandas, por vezes dispensando etapas posteriores de separação e purificação.

2.1. Métodos de Síntese dos Pontos Quânticos

Quanto à obtenção dos pontos quânticos de carbono, diversos métodos sintéticos podem ser empregados. O desenvolvimento de métodos de síntese mais adequados é uma importante etapa para potencializar as aplicações. Dentre estes incluem a destruição do grafite ou de materiais de carbono em partículas de grafite de tamanho nanométrico por meio de métodos físicos ou químicos. Estes métodos podem envolver técnicas como descarga de arco elétrico, ablação por laser, oxidação eletroquímica, oxidação química e processos assistidos por micro-ondas (ZHANG et al., 2018).

Os métodos de síntese podem ser subdivididos em dois grupos, top-down e bottom-up, que diferem na estratégia de síntese e também nos precursores utilizados. Nos métodos top-down, os PQC's são preparados a partir de precursores de carbono maiores, tais como diamante, grafite, nanotubos de carbono e óxido de grafite. Já nas abordagens bottom-up os PQC's são sintetizados a partir de precursores moleculares, como ácido cítrico, glicose e resina, que podem adicionalmente, ser purificados por meio de centrifugação, diálise, eletroforese, ou outra técnica de separação (MACHADO et al., 2015).

Os métodos bottom-up destacam-se quanto a eficiência na síntese de partículas considerando os quesitos: qualidade, pureza, custo-benefício e gerenciamento de tempo. Especificamente, os métodos bottom-up permitem PQC's com controle morfológico e melhor distribuição de tamanho das partículas obtidas (ZHANG et al., 2018). Por outro lado, os métodos top-down são mais largamente utilizados para a produção das PQC's a partir de produtos naturais (Tabela 1). Dentre os métodos top-down destacam-se a carbonização hidrotérmica, a extração, a oxidação química, e o tratamento por micro-ondas (ZHANG et al., 2018).

Tabela 1 – Principais métodos de síntese dos pontos quânticos de carbono a base de quitosana.

MÉTODO DE SÍNTESE	REFERÊNCIAS
Hidrotérmico	(MORADI et al., 2018) (BRISCOE et al., 2015) (GOMES et al., 2019) (LIN et al., 2020) (ZHAN et al., 2019)
Micro-ondas	(SARKAR; BOHIDAR; SOLANKI, 2018) (CHOWDHURY; GOGOI; MAJUMDAR, 2012)

(KANDRA; BAJPAI, 2020)

Carbonização

(HUANG et al., 2014)
(CHOWDHURI et al., 2016)
(KUMAR et al., 2018)

Fonte: Próprio autor.

O método hidrotérmico destaca-se por ser um método de baixo custo, amigável ao meio ambiente, entretanto, a geração de resíduos é um ponto negativo desta rota de síntese. Neste processo, o precursor é colocado em um reator de Teflon® inserido em um copo de aço inoxidável e submetido ao aquecimento. De forma contrária, no método de carbonização a reação é conduzida de forma direta pelo aquecimento do material de partida em forno mufla, dispensando aparatos específicos para a reação.

O método de micro-ondas é considerado um método rápido, em acordo com a Química verde, e apresenta como vantagens a diminuição do tempo de reação e uma dispersão de partículas com tamanho mais uniforme obtido pelo aquecimento transiente. Além disso, a utilização de micro-ondas aumenta significativamente o rendimento de pontos quânticos de alta qualidade (LIU et al., 2019).

2.2. *Propriedades e aplicações dos Pontos Quânticos*

Os pontos quânticos de carbono são conhecidos por suas propriedades físico-químicas, a saber: luminescente, baixa citotoxicidade, inércia química, baixa fotodegradação e excelente biocompatibilidade (MACHADO et al., 2015). Eles apresentam também propriedades ópticas: transferência eletrônica fotoinduzida, eletroquimioluminescência (EQL), e rendimento quântico – características que tornam um nanomaterial cada vez mais interessante para aplicações tecnológicas.

Devido ao nitrogênio presente na constituição da quitosana, os pontos quânticos de carbono sintetizados apresentam suas características fotoluminescentes aumentadas (Fig. 3) quando comparados a outros tipos de pontos quânticos de carbono (MORADI et al., 2018). Além disso, a modificação do ponto quântico de quitosana pode efetivamente melhorar a biocompatibilidade e prover suporte extra para as aplicações na área de biomedicina (LIN et al., 2020).

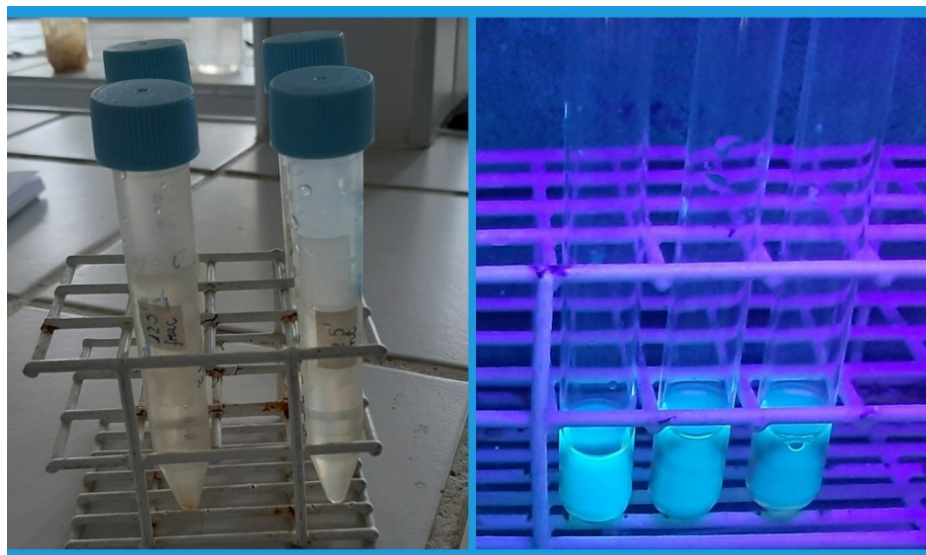


Figura 3 – Pontos Quânticos de Carbono sob luz solar e sob luz ultravioleta.

As propriedades de luminescência dos CQDs estão associadas com a energia do bandgap que depende da composição dos semicondutores, bem como do tamanho dos pontos quânticos (GOMES et al., 2019), tornando este material promissor para aplicações como células solares.

Os pontos quânticos de carbono de quitosana têm sido usados para aplicações diversas em biomedicina (Tabela 2), suas aplicações nesse campo se devem às rotas sintéticas de baixo custo e menos exaustivas, estabilidade coloidal a longo prazo, abundância elementar e baixa toxicidade ambiental e biológica (BAKER; BAKER, 2010; PETER MIRTCEV, ERIC J. HENDERSON, NAVID SOHEILNIA; GEOFFREY A. OZIN, 2012).

Tabela 2 – Principais aplicações dos pontos quânticos de carbono a base de quitosana.

APLICAÇÕES	REFERÊNCIAS
Biosensores	(SARKAR; BOHIDAR; SOLANKI, 2018) (HUANG et al., 2014) (GUO et al., 2017) (CHOWDHURY; GOGOI; MAJUMDAR, 2012)
Bioimagem	(MORADI et al., 2018) (LI et al., 2014) (LIANG et al., 2016)
Deteção de Íons	(ZHAN et al., 2019) (KUMAR et al., 2016)
Células Solares	(GOMES et al., 2019) (BRISCOE et al., 2015)

Sistemas Drug-Delivery

(LIN et al., 2020)
(KANDRA; BAJPAI, 2020)
(CHOWDHURI et al., 2016)

Fonte: Próprio autor.

Dentre as aplicações listadas na tabela acima destacam-se pelas propostas inovadoras: Rotulagem de células e imagem in vivo, onde é relatado um novo método que utiliza a quitosana, como conector para sintetizar nanocompósitos fluorescentes de pontos quânticos de quitosana (LI et al., 2014).

Para entrega de medicamento anticâncer, o estudo relata uma abordagem que combina estruturas orgânicas em nanoescala, síntese e encapsulação da molécula alvo (ácido fólico) em superfície de nanopartículas magnéticas modificadas com quitosana em um único passo sendo útil para administrar medicamentos anticâncer (CHOWDHURI et al., 2016).

3. CONCLUSÕES

Os pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da quitosana ganham atenção dos pesquisadores por sua variedade de aplicações. A quitosana, por se tratar de um biopolímero biocompatível, aumenta as propriedades de biocompatibilidade dos pontos quânticos de carbono, o que torna esse material apto para aplicações biomédicas, como bioimagem e biosensor. Além disso, por conta da constituição da quitosana, os pontos quânticos de carbono apresentam propriedades de luminescência melhoradas.

O método de síntese hidrotérmico destaca-se na literatura como o mais aplicado para síntese por ser uma metodologia relativamente simples e de baixo custo, que emprega condições sintéticas mais brandas. Contudo, os métodos assistidos por micro-ondas também se apresentam como uma metodologia útil para rápida obtenção de nanomateriais.

4. REFERÊNCIAS

ABREU, F. O. M. DA S. **Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis à base de quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 27–34, 2007.

BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010.

BRISCOE, J. et al. Biomass-Derived Carbon Quantum Dot Sensitizers for Solid-State Nanostructured Solar Cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 15, p. 4463–4468, 2015.

CHOWDHURI, A. R. et al. Carbon Dots Embedded Magnetic Nanoparticles @Chitosan @Metal Organic Framework as a Nanoprobe for pH Sensitive Targeted

Anticancer Drug Delivery. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 26, p. 16573–16583, 2016.

CHOWDHURY, D.; GOGOI, N.; MAJUMDAR, G. Fluorescent carbon dots obtained from chitosan gel. **RSC Advances**, v. 2, n. 32, p. 12156–12159, 2012.

DUTTA, P. K.; DUTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, n. 1, p. 20–31, 2004.

GOMES, M. F. et al. Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, n. 4, p. 689–694, 2019.

GONG, P. et al. Highly fluorescent N-doped carbon dots with two-photon emission for ultrasensitive detection of tumor marker and visual monitor anticancer drug loading and delivery. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, n. June 2018, p. 994–1002, 2019.

GUO, W. et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor modified with carbon dots, chitosan, gold nanoparticles for the determination of patulin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 98, n. March, p. 299–304, 2017.

HUANG, Q. et al. A sensitive and reliable dopamine biosensor was developed based on the Au@carbon dots-chitosan composite film. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, p. 277–280, 2014.

JANUS, Ł. et al. Chitosan-based carbon quantum dots for biomedical applications: Synthesis and characterization. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 1–13, 2019.

KANDRA, R.; BAJPAI, S. Synthesis, mechanical properties of fluorescent carbon dots loaded nanocomposites chitosan film for wound healing and drug delivery. **Arabian Journal of Chemistry**, 2020.

KUMAR, A. et al. One-pot synthesis of carbon dot-entrenched chitosan-modified magnetic nanoparticles for fluorescence-based Cu²⁺ ion sensing and cell imaging. **RSC Advances**, v. 6, n. 64, p. 58979–58987, 2016.

KUMAR, S. et al. One-Step Synthesis of N-Doped Graphene Quantum Dots from Chitosan as a Sole Precursor Using Chemical Vapor Deposition. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 4, p. 2343–2349, 2018.

KWON, W.; DO, S.; RHEE, S. W. Formation of highly luminescent nearly monodisperse carbon quantum dots via emulsion-templated carbonization of carbohydrates. **RSC Advances**, v. 2, n. 30, p. 11223–11226, 2012.

LI, J. et al. Synthesis of carbon nanohorns/chitosan/quantum dots nanocomposite and its applications in cells labeling and in vivo imaging. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 74–80, 2014.

LI, L. et al. Addressable TiO₂ Nanotubes Functionalized Paper-Based Cyto- Sensor with Photocontrollable Switch for Highly-Efficient Evaluating Surface Protein Expressions of Cancer Cells. **Analytical Chemistry**, n. 90, p. 13882–13890, 2018.

LIANG, Z. et al. Probing Energy and Electron Transfer Mechanisms in Fluorescence Quenching of Biomass Carbon Quantum Dots. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 27, p. 17478–17488, 2016.

LIN, C. et al. Carbon dots embedded metal organic framework @ chitosan core-shell nanoparticles for vitro dual mode imaging and pH-responsive drug delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, n. September 2019, p. 109775, 2020.

LIU, H. et al. Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 315–337, 2019.

LIU, H.; YE, T.; MAO, C. Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. **Angewandte Chemie - International Edition**, p. 6473–6475, 2007.

MACHADO, C. E. et al. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015.

MORADI, S. et al. Easy synthesis, characterization and cell cytotoxicity of green nano carbon dots using hydrothermal carbonization of Gum Tragacanth and chitosan bio-polymers for bioimaging. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 284–290, 2018.

N.V, M.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Funcional Polymers**, v. 45, p. 1–27, 2000.

PETER MIRTICHEV, ERIC J. HENDERSON, NAVID SOHEILNIA, C. M. Y.; GEOFFREY A. OZIN. Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 4, 2012.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

SARKAR, T.; BOHIDAR, H. B.; SOLANKI, P. R. Carbon dots-modified chitosan based electrochemical biosensing platform for detection of vitamin D. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 687–697, 2018.

XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

ZHAN, J. et al. Ethanol-Precipitation-Assisted Highly Efficient Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Chitosan. **ACS Omega**, v. 4, n. 27, p. 22574–22580, 2019.

ZHANG, X. et al. Natural-Product-Derived Carbon Dots: From Natural Products to Functional Materials. **ChemSusChem**, v. 11, n. 1, p. 11–24, 2018.